

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-231204  
(43)Date of publication of application : 22.08.2000

---

(51)Int.CI. G03G 5/05  
G03G 5/06  
G03G 5/147

---

(21)Application number : 2000-034327 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO  
(22)Date of filing : 07.02.2000 (72)Inventor : FERRAR WAYNE T  
COWDERY ROBIN J  
GRUENBAUM WILLIAM T  
WEISS DAVID STEVEN

---

(30)Priority  
Priority number : 99 246639 Priority date : 08.02.1999 Priority country : US

---

## (54) ELECTRIC CHARGE GENERATING ELEMENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To protect an electric charge generating element containing a silsesquioxane salt complex against corona charge and to improve the resistance to the enlargement of a latent image by using a specified tertiary arylamine as an acid scavenger in a silsesquioxane salt overcoat or a solid electrolyte layer.

SOLUTION: An electrically conductive layer, an electric charge generating photoconductor layer and a solid electrolyte layer containing a silsesquioxane salt complex and  $\geq 0.2$  mass % non-diffusible acid scavenger which is a tertiary arylamine having a pKa of  $\geq 4$  in water are successively formed. The silsesquioxane can be used in various hardened states. A hardened state generally means the number of hydrolyzable groups that reacted in the polymer matrix. A polymer partially hardened owing to the heat sensitivity of the layer situated below is appropriately used.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office



620000520000231204

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-231204

(P2000-231204A)

(43)公開日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 G 5/05	1 0 1	G 03 G 5/05	1 0 1
5/06	3 1 2	5/06	3 1 2
5/147	5 0 2	5/147	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全21頁)

(21)出願番号 特願2000-34327(P2000-34327)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ  
ヂエスター、ステイト ストリート343

(22)出願日 平成12年2月7日(2000.2.7)

(72)発明者 ウェイン トマス フェラー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14450,  
フェアポート、シャグバーク ウェイ 30

(31)優先権主張番号 09/246639

(72)発明者 ジェイ.ロビン コウダリー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14580,  
ウェブスター、フォレスト ローン ドラ  
イブ 558

(32)優先日 平成11年2月8日(1999.2.8)

(74)代理人 100077517

(33)優先権主張国 米国(US)

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用電荷生成要素

(57)【要約】

【課題】シルセスキオキサン塩錯体を含有する電子写真用電荷生成要素をコロナ帯電から保護し且つ潜像の拡大に対する抵抗性を改良すること。

【解決手段】順に、(a)導電層、(b)光導電体電荷生成層、及び(c)シルセスキオキサン塩錯体と、水中で4以上のpKaを示す第三級アリールアミンである非拡散性酸掃除剤0.2質量%以上とを含む固体電解質層を含んでなる電子写真用電荷生成要素。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 順に、

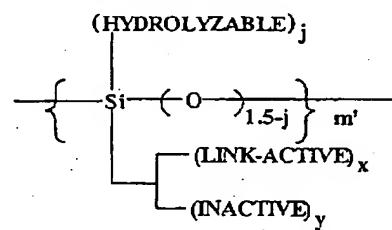
(a) 導電層、

(b) 光導電体電荷生成層、及び

(c) シルセスキオキサン塩錯体と、水中で4以上のpK<sub>a</sub>を示す第三級アリールアミンである非拡散性酸掃去剤0.2質量%以上とを含む固体電解質層を含んでなる電子写真用電荷生成要素。

【請求項2】 前記固体電解質層が下記(a)及び

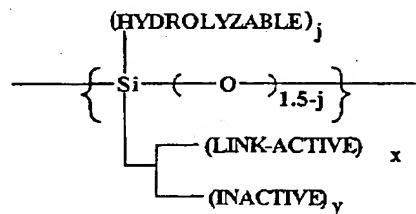
II



〔上式中、

-A-は下記構造式Ia:

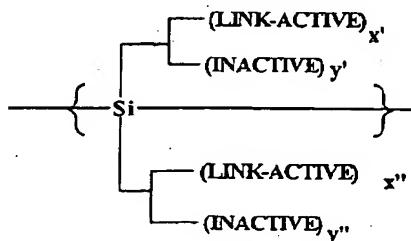
【化3】



で表され、

-B-は下記構造式Ib:

【化4】



で表され、

0 ≤ j ≤ 0.5 であり、

mは50~100モル%を表し、nは0~50モル%を表し、m'は10以上を表し、そしてn'は10以上を表し、

x+y、x'+y'及びx"+y"は各々独立に1であり、

(x+x'+x")/(x+y+x'+y'+x"+y")は0.45以下であり、

HYDROLYZABLEはヒドロキシ、水素、ハロ、アルコキシ基、アルキルカルボキシ基、-(O-アルキレン)<sub>p</sub>-O-アルキル基〔但し、アルキレン部はアルキレン基であり、アルキル部はアルキル基であり、そしてpは1~3の整数である〕又は第一級もしくは第二級アミノ基を表し、

2

(b) を含む、請求項1に記載の要素。

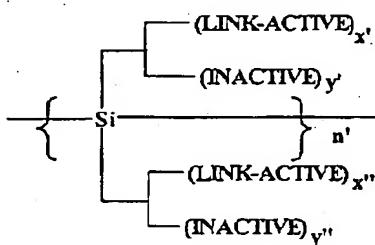
(a) 構造式Iで表されるシルセスキオキサン:

【化1】



(b) 構造式II及IIで表されるポリマーの混合物:

【化2】



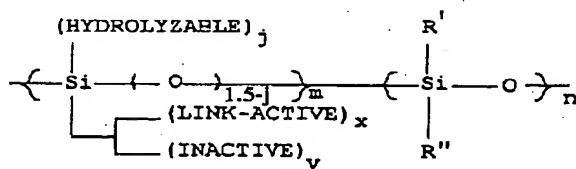
あり、アルキル部はアルキル基であり、そしてpは1~3の整数である]又は第一級もしくは第二級アミノ基を表し、

LINKはアルキレン基、フルオロアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、

ACTIVEは4~20個の炭素原子、窒素原子又は硫黄原子を有する一価の有機基であって電荷キャリヤとの錯体化が可能であるものを表し、そしてINACTIVEは1~12個の炭素原子を有する一価又は二価の基であってシロキサンの重縮合反応に関与できず且つ電荷を輸送しないものを表す。]

【請求項3】 前記シルセスキオキサンが10以上のシリル単位を有し且つ下記構造式IVで表される、請求項1に記載の要素。

【化5】



〔上式中、

0 ≤ j ≤ 0.5 であり、

mは50~100モル%を表し、そしてnは0~50モル%を表し、

x+yは1であり、

x/(x+y)は0.45以下であり、

HYDROLYZABLEはヒドロキシ、水素、ハロ、アルコキシ基、アルキルカルボキシ基、-(O-アルキレン)<sub>p</sub>-O-アルキル基〔但し、アルキレン部はアルキレン基であり、アルキル部はアルキル基であり、そしてpは1~3の整数である〕又は第一級もしくは第二級アミノ基を表し、

R' 及びR" は各々独立にアルキル基又はアリール基を表し、

LINKはアルキレン基、フルオロアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、

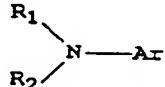
ACTIVEは4～20個の炭素原子、窒素原子又は硫黄原子を有する一価の有機基であって電荷キャリヤとの錯体化が可能であるものを表し、そしてINACTIVEは1～12個の炭素原子を有する一価又は二価の基であってシロキサンの重縮合反応に関与できず且つ電荷を輸送しないものを表す。】

【請求項4】 HYDROLYZABLEがヒドロキシを表し、R' 及びR" が両方共にメチル、エチル又はフェニルであり、mが50～99モル%を表し、そしてnが1～50モル%を表す、請求項3に記載の要素。

【請求項5】 前記非拡散性酸掃去剤が4～10のpKaを示し且つ前記固体電解質層中に0.5～50質量%の範囲の量で存在している、請求項1に記載の要素。

【請求項6】 前記非拡散性酸掃去剤が下記構造式Vで表される、請求項1に記載の要素。

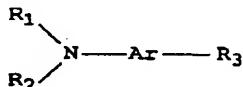
【化6】



(上式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は各々独立に1～12個の炭素原子を有するアリール基以外の炭化水素基を表し、そしてArは置換されていてもいなくてもよい炭素環式芳香族基を表す。)

【請求項7】 前記非拡散性酸掃去剤が下記構造式VIで表される、請求項6に記載の要素。

【化7】



(上式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は各々独立に1～12個の炭素原子を有するアリール基以外の炭化水素基を表し、Arは置換されていてもいなくてもよい炭素環式芳香族基を表し、そしてR<sub>3</sub> は水素、ハロ又は有機基を表す。)

【請求項8】 R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> が各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基もしくはシクロアルキル基を表すか又は、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> が一緒に構造式VI中の窒素原子を含む3～10員環を完成するのに必要な炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子を表し、Arがフェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、そしてR<sub>3</sub> が水素、ハロ又は分子量50以上の有機基を表し且つ、一以上の炭素環式アリール基、シクロアルキル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、非芳香族基、複素環式基又はこれらの基の任意の組合せを含む、請求項7に記載の要素。

【請求項9】 順に、

(a) 導電層、

(b) 光導電体電荷生成層、

(c) 表面抵抗率が10<sup>10</sup>Ω/□以上であるプライマー層、及び

(d) シルセスキオキサン塩錯体と、水中で4～8のpKaを示す第三級アリールアミンである非拡散性酸掃去剤1～30質量%とを含む固体電解質層を含んでなる電子写真用電荷生成要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 本発明は、オーバーコート又は固体電解質層にシルセスキオキサン(シロキサンポリマー)及び非拡散性酸掃去剤を含有する電子写真用電荷生成要素に関する。本発明は特に電子写真分野において有用である。

【0002】

【従来の技術】 一般に電荷輸送要素は支持体と電荷輸送層を含み、特定の条件下で電荷がその輸送層を差し渡し移動する。電荷輸送要素は電子写真用電荷生成要素を含む。このような電荷生成要素(電子写真要素としても知られている)を使用する場合、入射光により当該要素の各種層を差し渡す電荷分離が誘発される。電荷生成層内に生じた電子-正孔対の電子と正孔は分離して互いに反対方向に移動し、当該要素の導電層と反対表面との間に電荷を発生させる。この電荷が静電ポテンシャルのパターン(静電潜像とも呼ばれる)を形成する。静電潜像は各種手段により、例えば、予め表面に形成しておいた均一電位を輻射線により像様放電する方法によるなどして形成させることができる。典型的には、次いでその静電潜像を、電子写真用現像剤と接触させることにより現像してトナー像にし、その後そのトナー像を受容体材料へ融着させる。所望であれば、潜像を現像前に別の表面に転写することや、トナー像を現像前に転写することも可能である。

【0003】 電荷を生成し分離するプロセスの要件は、電荷を生成し正孔及び/又は電子を輸送する層の特性に厳しい制限をかける。例えば、このような層の多くは非常に軟質であり磨耗を受けやすい。このことは電荷生成要素の設計に厳しい制限をかける。構成によっては、耐磨耗性オーバーコート層(オーバーコートとしても知られている)を当該要素の他の層の上に設けない限り穏当な可使期間が得られないものもある。このことは、電荷がオーバーコート内部を通過できなければならないため、それ自身の問題を提起することになる。オーバーコートの抵抗率は電子写真系において大きな問題である。オーバーコートの抵抗率が高いと、電圧減衰時定数が電子写真要素の処理時間に対して過剰に長くなり、オーバーコートはその下の光受容体の光放電後に残留電位を保持することとなる。この残留電位の大きさは、初期電位、各種層の誘電率及び各層の厚さによって変わる。

【0004】 この問題の解決策はオーバーコートを薄く

することであった。別の解決策として導電性のオーバーコートを設ける方法もある。しかしながら、オーバーコートは導電性が高すぎてはならない。電子写真要素は、暗所においては、過剰放電も要素表面に沿った電荷の過剰移動も起こさない程度の電気絶縁性を示さなければならぬ。過剰放電（暗減衰）は静電潜像の形成及び現像を阻害する。過剰移動は静電像の、ひいては現像後画像の解像度を低下させる原因となる。この解像度の低下は「潜像の拡大」（「画像幅」として示される）と呼ばれる。画質低下の程度は電子写真要素の処理時間並びにその層の厚さ及び抵抗率に依存する。このように、絶縁性も導電性もどちらも高すぎないオーバーコートを提供することが望まれる。

【0005】シルセスキオキサンは、一般にトリアルコキシランの加水分解及び縮合により調製されるシロキサンポリマーであって、式 $(RSiO_{1.5})_n$ で表される場合がある。当該ポリマーの中には、ポリエーテル又はポリジアルキルオキシランの導入により変性されたものもある。一般に、このような材料のコーティングは、厚さが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の間にあり、そして水性アルコール溶剤系から適用される。これらは長年にわたりいくつかの出所より市販されている（例えば、Dow Corning 製、General Electric 製及び Optical Technologies 製）。いくつかの特許明細書に、このようなポリマーを使用して各種目的の耐磨耗性コーティングを設けることが記載されている（例えば、米国特許第4,027,073号、同第4,159,206号、同第4,277,287号、同第4,324,712号、同第4,407,920号及び同第4,923,775号明細書参照）。このようなポリマーの典型的な使用法として、アクリル系レンズ、光受容体及び透明フィルム材の表面の耐スクラッチ性コーティング、並びに光導電性要素のオーバーコートが含まれる。例えば、米国特許第4,159,206号明細書に、コロイドシリカ並びにジアルキルジアルコキシラン及びアルキルトリアルコキシランの混合物をメタノール／水溶剤系に含む中性帯電した耐久性コーティング組成物を使用することが記載されている。シランの混合物が反応してシルセスキオキサンを生成すると考えられる。有用なシルセスキオキサン含有オーバーコートが、例えば米国特許第5,731,117号及び同第5,693,442号に記載されている。このような層では、シルセスキオキサンと錯体化される電荷キャリヤの存在によって電荷輸送が提供される。

【0006】固体電解質（固体イオン伝導体としても知られる）は、導電性が電子ではなくイオンの移動により得られる固体材料である。多種多様な固体電解質が無機結晶である。他に、有機ポリマーと塩の錯体、例えばポリ（エチレンオキシド）とアルカリ金属塩の錯体がある（例えば、Cowie ら、Annu. Rev. Phys. Chem., Vol. 40, (1989) pp. 85-113、Shriver ら、Chemical and Eng.

ineering News, Vol. 63, (1985) pp. 42-57、Tonge ら、Chapter 5 Polymers for Electronic Applications, ed. Lai, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1989, pp. 157-210, at 162及び Cowie, Integration of Fundamental Polymer Science and Technology, Vol. 2, Elsevier Publisher, New York, 21.5 (1988), pp. 54-62 参照]）。

【0007】ポリマー性及び無機性の固体イオン伝導体の表面導電率は約 $1 \times 10^{-8} \sim 10 (\Omega/\square)^{-1}$ の範囲にある〔表面導電率は導電率を厚さで割った値であり、 $(\Omega/\square)^{-1}$ で表される〕。表面抵抗率は抵抗率を厚さで割った値であり、 $\Omega/\square$ で表される。例えば、厚さ $5 \mu\text{m}$ の層の抵抗率が $1 \times 10^{14}$ である場合、その表面抵抗率は $2 \times 10^{17}$ である。当該技術分野ではシルセスキオキサン塩錯体を含有するオーバーコートを含む改良型電子写真用電荷生成要素が知られている。このようなオーバーコートは、取扱いによる物理的損傷、コロナ放電その他の輻射線源、オゾンのような気体及び硝酸のような薬剤に対する耐性の点で相当な利点を提供する。所望であれば、当該オーバーコートをその下の光導電体電荷生成層に改良型プライマー層組成物を用いて付着させることができる。

【0008】これまで、例えば米国特許第5,368,967号明細書に記載されているように、酸掃去剤は有機光導電体層にのみ添加されていた。一般にこれらの層は、正孔又は電子のいずれかが注入された時に電荷を運搬する絶縁体である。上記特許明細書に記載されている材料では、ヒドロキシアリールアミンのような電荷輸送剤を保護するための安定剤としてヒドロキシ置換トリフェニルメタン化合物が用いられている。さらに、欧州特許出願公開第0 771 805号、同第0 771 809号、米国特許第5,824,443号、同第5,688,961号及び同第5,712,360号には、シロキサンのソルゲル網状構造体にトリアリールアミンを取り込ませて電荷輸送性を付与する方法が記載されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シルセスキオキサン塩錯体を含有する電子写真用電荷生成要素をコロナ帶電からさらに保護し且つ潜像の拡大に対する抵抗性を改良する必要がある。本発明者らは、このことが本発明により実現可能であることを見い出した。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の問題は、順に、

- a) 導電層、
- b) 光導電体電荷生成層、及び
- c) シルセスキオキサン塩錯体と、水中で $pK_a$ を示す第三級アリールアミンである非拡散性酸掃去剤 $0.2$ 質量%以上とを含む固体電解質層を含んでなる電

子写真用電荷生成要素によって解決された。本発明はまた、上記の電子写真用電荷生成要素と電子写真用トナーの付着像とを含む現像された電子写真要素をも提供する。

【0011】本発明者らは、電子写真用電荷生成要素のシルセスキオキサン塩オーバーコート中に酸掃去剤として特定の非拡散性第三級アリールアミンを組み入れると、コロナ放電による画像の横方向への拡大に対する抵抗性が改良されることを見出した。この利点は、当該要素の複合使用後に特に顕著となる。このため、本発明によると複合画像を生成させた場合であっても画像の識別性が保存される。さらに、当該固体電解質層は、耐磨耗性が良好で、脆性が低く、しかも所望の電荷輸送特性を示す。これらの利点をシルセスキオキサン塩オーバーコートにおいて提供するために用いられる非拡散性酸掃去剤は、その所望の機能に欠かせないいくつかの特性を有する。それは、非拡散性であること、すなわちシルセスキオキサンを含有する固体層の内部で又は外部へ容易に移動しないことである。それは、「酸掃去剤」であること、すなわち水に溶解又は分散させた時にpKaが4以上であるという塩基性を示すことである。当該酸掃去剤は、シルセスキオキサン固体相においてもオーバーコート層を設けるために用いられる溶剤系組成物においても可溶性もある。以下、これらの化合物のこれらの及びその他の特徴、並びにその使用及び製造について詳細に説明する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、電子写真用電荷生成要素のシルセスキオキサン塩オーバーコート又は固体電解質層において酸掃去剤として特定の第三級アリールアミンを使用するという新規の構成に基づくものである。当該シルセスキオキサンは錯塩の形態で存在するため、このオーバーコートも主として酸掃去剤からではなく錯塩からの電荷を運搬する。本発明の電荷生成要素は導電層と、電荷生成層と、そして電荷輸送層としての固体電解質層とを含んでなる。本要素はさらに独立した支持体を含むことができるが、この支持体もまた導電層であることができる。上記の層は、電子写真要素として形成される電荷生成要素において用いられることが好ましい。これらの要素は正帯電も負帯電も可能であり、また多種多様な形態をとり得るが、これについては以下にさらに詳述する。

【0013】本発明の電荷生成要素では、電荷生成層が導電層の上に乗っている。固体電解質層は、任意のプライマー層が電荷生成層の上に乗っている場合にはその上に乗っている。本明細書では得られた要素を、当該要素が水平配置された平板形状にあるものとして説明するが、本要素は特定のいかなる形状にも制限されないと、並びに方向に関する用語は相対位置のみを意味するものであって、環境を基準とした絶対配向を意味するも

のではないことを理解すべきである。本明細書では、便宜上、固体電解質層を電荷生成要素のオーバーコートと呼ぶこともあるが、この用語は電荷生成要素の範囲を限定するものと理解してはならず、特にオーバーコートが最上部であること（これは非常に好ましい態様ではあるが）を必ずしも意味するものではない。一般に、固体電解質層の厚さは0.5μm以上、好ましくは1μm以上であって、通常は10μmまでの範囲にある。当該要素のその他の層（後述のプライマー層を除く）は、例えば米国特許第5,731,117号に教示されているように、当該技術分野において一般的な厚さを有することができる。

【0014】固体電解質層はシルセスキオキサンと電荷キャリヤとの錯体を含むが、以下、これら双方についてさらに詳細に定義する。接頭辞の「セスキ」とは酸素が化学量論的に1.5であることを意味し、また「シロキサン」は珪素含有物質を意味する。このため、シルセスキオキサンは一般構造式 $(RSiO_{1.5})_z$ で表すことができる。ここで、Rは有機基を表し、また「z」は繰り返し単位の数を表す。 $\{Si(O_{1/2})_3R\}_z$ と記載する場合もあるこの構造式は、シルセスキオキサンの有用な速記法ではあるが、完全に硬化したシルセスキオキサンに関して当該材料を十分に特徴付けるものではない。このことは重要である。というのは、シルセスキオキサンは不完全硬化状態で使用することができるからである。さらなる命名法については米国特許第5,731,117号及びGlaserらのJ. Non-Crystalline Solids, 113 (198) 7387に記載されている。この命名法は、イニシャル「M」、「D」、「T」及び「Q」を使用してそれぞれ1、2、3又は4の原子に結合した各種シリル単位中の珪素原子を指定する。本明細書中の用語「シルセスキオキサン」は、当該技術分野の文献に記載されている從来のポリマーと、各種シロキサンを共重合することにより調製される「変性シルセスキオキサン」との両方を意味する。從来のシルセスキオキサンの例を下記構造式I-Iで説明し、また変性シルセスキオキサンの例を下記構造式I及びIVで説明する。

【0015】本発明において用いられるシルセスキオキサンは各種硬化状態で存在し且つ使用することができるが、これらをその硬化状態で識別することができる。一般に、硬化状態はポリマーマトリックスにおいて反応した加水分解性基の数を意味する。好適な具体的な態様では、下に位置する層の感熱性のため部分硬化したポリマーを使用する。例えば、下記構造式I中、「m」モル%において存在するシリル単位（又はm'単位）は、Glaserらの文献に定義されているようにT<sup>0</sup>、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>及びT<sup>3</sup>と識別される硬化状態をとり得る。完全硬化シルセスキオキサンはT<sup>3</sup>である。部分硬化ポリマーでは、実質的にすべてのシリル単位がT<sup>2</sup>又はT<sup>3</sup>である。このため、硬化の程度はT<sup>2</sup>のT<sup>3</sup>に対する比率として定

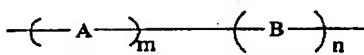
9

量化することができ、この比率は硬化が進行するにつれ低下する。

【0016】さらに、構造式I及びIV中、「n」モル%において存在するシリル単位は、Glaserらの文献に定義されているように、その硬化状態に応じてD<sup>1</sup>又はD<sup>2</sup>と記述することができる。同様に、D<sup>1</sup>のD<sup>2</sup>に対する比率は硬化状態を示唆し、硬化が進行するにつれ低下する。「D」シリル単位は、シルセスキオキサンに共有結合されていないとしても、固体電解質層に存在することができる。一般に、本発明の実施に用いられるシルセスキオキサンポリマーにおける炭素原子対珪素原子のモル比は少なくとも1.1:1である。当該モル比は少なくとも1.2:1であることが好ましい。本発明において有用なシルセスキオキサンは一般に下記構造式Iで表すことができる。

【0017】

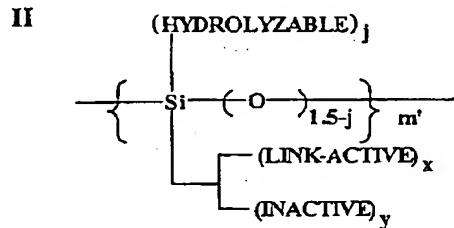
【化8】



【0018】上式中、-A-は下記構造式Iaで、また-B-は下記構造式Ibでそれぞれ表される。

【0019】

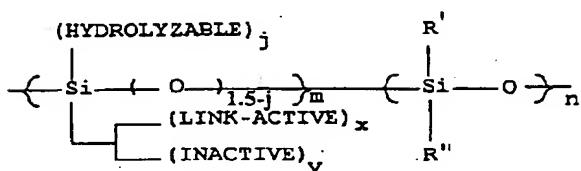
【化9】



【0023】以下、これらすべての構造式の成分をさらに詳細に定義する。特に有用なシルセスキオキサンは、共重合した二種のシリル単位を示す下記構造式IVによって表すことができる。

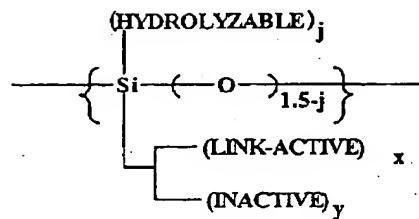
【0024】

【化12】



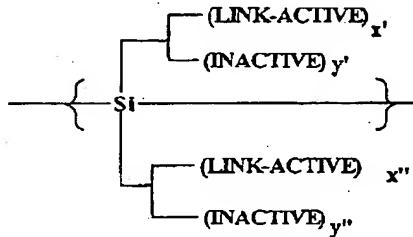
【0025】上記構造式において、「HYDROLYZABLE」は、ヒドロキシ又は一価の「加水分解性基」であって当該ポリマーの調製に際して採用される条件下で容易に加水分解するものを表す。当該ポリマー中のHYDROLYZABLE基は、立体障害その他の理由で調製に際して加水分解されなかつた個々の基を表す。一般に、本発明において有用なポリマーでは、HYDROLYZABLE基の大部分はヒドロキ

10



【0020】

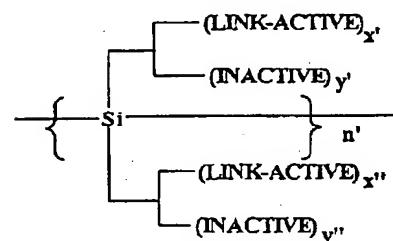
【化10】



【0021】さらに、本発明の電解質組成物は、構造式I I 及びIIIで表されるホモポリマー又はコポリマーの混合物を含むことができる。

【0022】

【化11】



シ基である。しかしながら、他のHYDROLYZABLE基として、例えは水素、ハロ基(例、ヨウ化物、臭化物及び塩化物)、炭素数1~6個のアルコキシ基、アルキル部分の炭素原子数が1~6個の置換もしくは無置換アルキルカルボキシ基(例、アセトキシ及びエチルカルボキシ)、又は-(O-アルキレン)<sub>p</sub>-O-アルキル基[当該「アルキレン」部分は炭素数2~6個の置換もしくは無置換アルキレン基であり、pは1~3の整数であり、そして当該「アルキル」部分は炭素数1~6個の置換もしくは無置換アルキル基である]が存在してもよい。その他の有用なHYDROLYZABLE基として、炭素原子数1~6個の第一級及び第二級のアミノ基、例えは、-N(アルキル)<sub>2</sub>[各アルキル基は各々独立に1~6個の炭素原子を有することができる]及び-NH(アルキル)[アルキル基は1~6個の炭素原子を有することができる]が挙げられる。HYDROLYZABLE基の実質的にすべてがヒドロキシ基であることが好ましい。シリル基中の珪素原子の一部が2個又は3個の「非加水分解性」有機基を有することは可能であり、少数の珪素原子がアルミ

ニウム等の他の金属原子に置き換えられることも可能であり、またこれらのシリル基中の少数の珪素原子が本明細書中で定義したLINK-ACTIVE 及びINACTIVEの定義の範囲に含まれない有機基を有することが可能である。

【0026】本発明において有用なシルセスキオキサンは比較的大きなオリゴマー又はポリマーである。ランダムコポリマー又はブロックコポリマーの形態にある構造式I及びIVの「m」と「n」の両方により表されるシリル単位の総数は20以上にすべきである。シリル単位数が増加するにつれ、シルセスキオキサンは実際に非常に大きな单分子となる。高度に架橋したポリマーと同様に、理論上はシリル単位数に上限はなく、シリル単位の総数は非常に大きな数になり得る。当該シルセスキオキサンポリマーは、mとnにより定義されるモル比で分布したシリル単位を全部で25個以上有することが好ましい。同様に、m'及びn'の各々は10以上であり、好ましくは各々20以上であるが、後述するように構造式II及びIIIのシルセスキオキサン及びポリマーの相対質量%は混合物において調整される。

【0027】構造式IVにおいて、R'及びR"は各々独立に、炭素原子数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、クロロメチル、ヘキシル、ベンジル及びオクチル）又は炭素環内炭素原子数6～10の置換もしくは無置換のアリール基（例、フェニル、m-もしくはp-エチルフェニル、m-もしくはp-メチルフェニル及びナフチル）を表す。このように、R'基とR"基は同一であっても異なってもよい。しかしながら、R'及びR"の各々がメチル、エチル又はフェニルであることが好ましい。最も好ましいのは、これらの各々がメチルである場合である。R' と R" は共に非加水分解性基（「加水分解性」の定義は上記のとおり）であるため、R' と R" を含有するシリル単位は、HYDROLYZABLE基を2個しか持たないシランに由来する。このようなシランの一種又は二種以上を使用して本発明の実施に有用なシルセスキオキサンを調製することができる。

【0028】構造式I及びIVにおいて、シルセスキオキサンの全シリル(-OSi-)単位数を基準として、mは約50～100モル%、好ましくは約50～約99モル%、より好ましくは約75～約99モル%の範囲をとることができる。これに対応して、nは、全シリル単位数を基準として、0～約50モル%、好ましくは約1～約50モル%、より好ましくは約1～約25モル%の範囲にある。当業者であれば、得られたシルセスキオキサンポリマーが所望の特性を与えるような所望のモル比が得られるように各種シランを適量で使用することは容易にできよう。最も好適なシルセスキオキサンは、nが1モル%以上、好ましくは10モル%以上である（一般には最大で50モル%、好ましくは最大で25モル%）ようなものである。このようなシルセスキオキサンの調

製及び使用については当該技術分野の文献に記載されている。

【0029】構造式Iにおけるjの値は0、5以下であるが0以上である。jは0以上0、4以下であることが好ましい。より好ましくは、約0、1以上約0、4以下である。jの値は、 $T^2 + T^3$ の珪素原子総数に対する $T^2$ の珪素原子のモル%に相当する。jが0～0、5の範囲にあることは、 $T^3 / T^2$ が約1：1～約0：1の範囲にあることを反映する。好適な比率は約0、7：1～約0：1の範囲にある。上記構造式において、x+y、x'+y'及びx"+y"は各々独立に実質的に1である。xとy'（同様にx' と y' 及びx" と y"）の値、すなわち、「活性」単位(-LINK-ACTIVE基を有するシリル単位)と「不活性」単位(-INACTIVE基を有するシリル単位)との相対モル濃度を変化させることにより所望の抵抗率を得ることができる。本発明の好適な具体的な態様では、活性単位が当該ポリマーのシリル単位の約45モル%未満を表す。別言すれば、(x+x'+x")/(x+y+x'+y"+x"+y")は0、45以下である。構造式IVでは、x/(x+y)が0、45以下である。

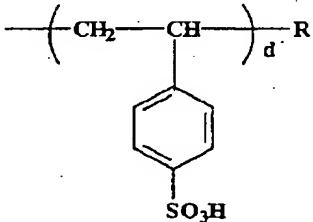
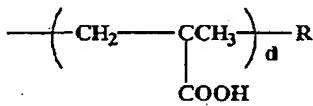
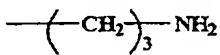
【0030】INACTIVEは炭素原子数1～12の芳香族基又は非芳香族基を表す。INACTIVE基はシロキサンの重縮合反応に関与することができず、また電荷を輸送することもない。以下の一価又は二価の基は好適なINACTIVE基の例である：炭素原子数1～12の置換又は無置換アルキル基（線状及び分岐状のアルキル基を含み、ベンジル基も含む）、炭素原子数1～12の置換又は無置換フルオロアルキル基（分岐状又は線状のアルキル基を含む）、5員又は6員の炭素環式単環を有する置換又は無置換シクロアルキル基（置換又は無置換シクロペンチル及びシクロヘキシル基等）、並びに6～10員の炭素環式環を有する置換又は無置換アリール基（置換又は無置換フェニル及びナフチル基等）。一価の基はシルセスキオキサンの单一のシリル単位のSi原子に結合されている。二価の基は二つのシリル単位のSi原子に結合されている。INACTIVE基はポリマー全体を通してすべて同一であっても異なってもよい。一価のINACTIVE基の具体例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-デシル基、ペルフルオロオクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ジメチルフェニル基、ベンジル基、ナフチル基及びトリメチルシロキシ基が挙げられるが、これらに限定はされない。代表的な二価のINACTIVE基はシルセスキオキサンの二つのシリル単位を結合する1,4-又は1,3-フェニレン基である。

【0031】LINKは、先にINACTIVEを定義するために記載した一価の基に対応する二価の基を表す。例えば、LINKは、鎖内にアリーレン基を有していてもよい炭素原子数1～12の置換もしくは無置換アルキレン基（例、メ

13

チレン、エチレン、イソプロピレンもしくはメチレンフェニレン)、炭素原子数1～12の置換もしくは無置換フルオロアルキレン基(例、フルオロメチレン、その他アルキレンの定義に用いたものに類似の基)、環内に5～10個の炭素原子を有する置換もしくは無置換シクロアルキレン基(例、シクロヘキシレン)、又は上記の炭素環式環内に6～10個の炭素原子を有する置換もしくは無置換アリーレン基(例、フェニレン)であることができる。

【0032】ACTIVEは、シルセスキオキサンポリマーにおける基であって固体電解質層内の電荷キャリヤと錯体化するものである。本発明の好ましい具体的な形態では、ACTIVEは4～20個の炭素、窒素、酸素又は硫黄の原子を好適な任意の形態(線形、分岐形、炭素環式形又は複素環式形)で有する一価の有機基である。ACTIVE基の多くは少なくとも一つのオキシ基、チオ基、エステル基、イミノ基又はアミノ基を含有する。カチオンとの錯体を形成する好適なACTIVE基として、エチレンオキシド、ブ



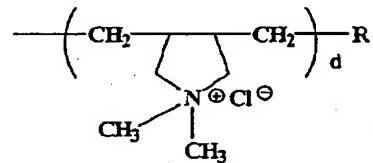
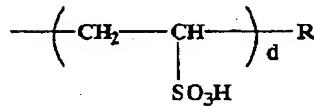
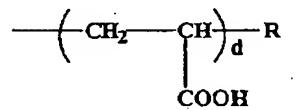
【0034】

14

ロピレンオキシド及びテトラメチレンオキシドの中性環及び鎖、エチレンイミン、アルキレンスルフィド、グリシドキシエーテル、エポキシド、ピロリジノン、アミノアルコール、アミン、カルボン酸及びその共役塩、スルホン酸及びその共役塩、が挙げられる。アニオンとの錯体を形成する好適なACTIVE基としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩及びアルソニウム塩が挙げられる。本発明の少なくとも一部の具体的な形態では、ACTIVE基がシロキサンの重縮合反応に触媒として関与することができる。このような基の例は、第一級、第二級、第三級及び第四級のアミンである。このような触媒活性シリル単位の濃度を変化させることにより都合のよい反応速度を得ることができる。本発明の一部の好適な具体的な形態では、ポリマー中のシリル単位の約0.5～約30モル%に下記の活性基のいずれかが含まれる。

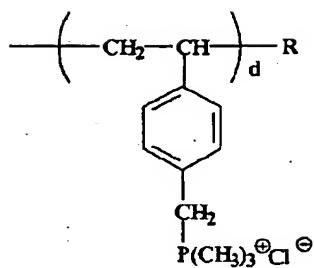
【0033】

【化13】

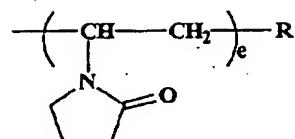


【化14】

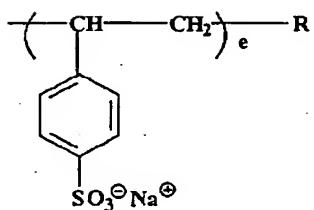
15



16



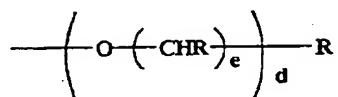
, 又は



【0035】上記の基において、d及びeは、-LINK-ACTIVEに含まれる炭素総数が4～25の範囲に含まれるよう選ばれる。下記の基もまた-ACTIVE基の具体例である。

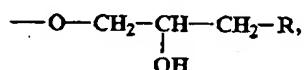
【0036】

【化15】

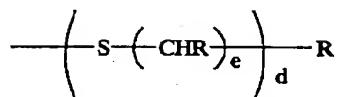


式中、eは2～5、dは1～6である。

【0037】



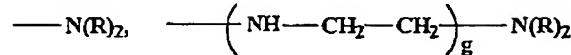
【化16】



式中、eは2～5、dは1～6である。

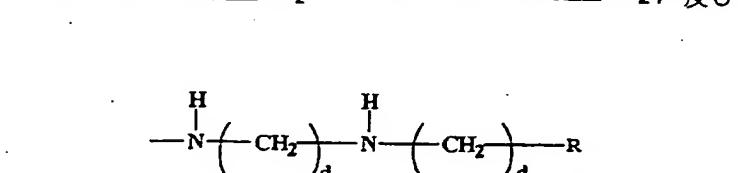
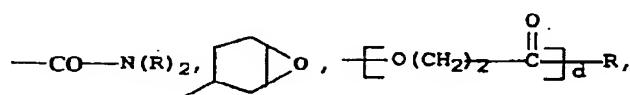
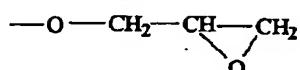
【0038】

【化17】



【0039】

【化18】



式中、dは1～6である。

【0040】これらの基において、特に示した場合を除

き、Rは水素、置換もしくは無置換アルキル基又は置換もしくは無置換フルオロアルキル基（先に他のアルキル

17

基及びフルオロアルキル基について定義したようにそれぞれ1～12個の炭素原子を有する)を表し、gは1～12の範囲にあり、Arは(先に他のアリール基について定義したように)6～10員の炭素環式単環を有する置換又は無置換アリール基を表す。Rは置換又は無置換アルキルカルボキシ基(例、アセトキシ基及びエチルカルボキシ基)であってもよい。-LINK-ACTIVEに含まれる炭素総数は4～25の範囲である。-LINK-ACTIVE基の一部の具体例として、アミノプロピル、ジメチルアミノペンチル、プロピルエチレンジアミン、プロピルエチレントリアミン、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチル、3-アクリロキシプロピル、3-メタクリロキシプロピル、3-イソシアナトプロピル及びN-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルが挙げられるが、これらに限定はされない。ACTIVE基の置換基が互いに反応して、例えば、エポキシドがアミンにより開環することによって、ポリマーの架橋がさらに進行する可能性はある。

【0041】シルセスキオキサンの「活性」及び「不活性」のどちらのシリル単位にも考慮すべきことがある。当該ポリマーは、異なる「活性」シリル単位の混合物もしくは異なる「不活性」シリル単位の混合物又はその両方の混合物を含むことができる。シルセスキオキサンポリマーの調製に用いられるシロキサンの重縮合反応において-LINK-ACTIVE基及びINACTIVE基は実質的に加水分解されるべきではない。というのは、当該有機置換基が失われ、得られるポリマーが非常に高い架橋度を示すであろうからである。さらに、-LINK-ACTIVE基及びINACTIVE基は、立体障害の問題を引き起こすほど大きなものであってもならない。例えば、-LINK-ACTIVE基に含まれる炭素及び異種原子の数の好適な最大値は25であり、またINACTIVE基の場合には12である。

【0042】固体電解質層に用いられる電荷キャリヤは、シルセスキオキサンのACTIVE基の選択に基づいて選択される。本明細書中の用語「電荷キャリヤ」は、ACTIVE基と錯体を形成して固体電解質層内部で電荷を運搬する移動性種又はその組合せを生じる物質を意味するものである。電荷キャリヤは塩又は塩混合物であることができる。移動性種は塩の一方もしくは両方のイオン又は混合物の各種塩の一方もしくは両方のイオンである。電荷キャリヤは、単離された材料としては塩ではない物質であること又はこれを含むことも可能である。後者のタイプの電荷キャリヤの一例は分子状ヨウ素の錯生成物である。この種の電荷キャリヤは、ACTIVE基とドナーーアクセプター又は電荷移動型の錯体を形成し、得られる電荷分離が実質的にイオン性である移動性種を与える。

【0043】本発明の実施には多種多様な電荷キャリヤを使用することができる。個別具体的な用途に適した電荷キャリヤを選択することは、比較的簡単な試行錯誤の問題である。電荷キャリヤは、シルセスキオキサン-電

18

荷キャリヤ錯体が導電性となるようにACTIVE基との錯体を形成できることが必要である。本発明の好適な具体的な態様では、電荷キャリヤは、シルセスキオキサン-電荷キャリヤ錯体が湿分がなくても導電性を示すようにACTIVE基との錯体を形成できることが必要である。塩の場合、一般にこのことは「マトリックス中に溶解すること」として説明されている。この「溶解すること」の説明については米国特許第5,731,117号に記載されている。

【0044】特定のACTIVE基との錯体形成は各種手段によって決定することができる。例えば、Fishら[Makromo 1. Chem. Rapid Commun. Vol. 7, (1986), pp. 115-120]は、ポリマー中の塩その他の電荷キャリヤの量を増加させた場合のガラス転移温度(Tg)の上昇を測定することによって錯体形成を追跡できることを教示している。この分析に際しては、硬化によるTg変化について注意を払う必要がある。電荷キャリヤとACTIVE基の選択は、(水分が電荷キャリヤとなる態様を除き)周囲相対湿度の低い条件下で特定の導電率、その逆では抵抗率、が得られるように行う。いくつかの異なる目的に用いられる固体電解質について特定の範囲が望ましい。例えば、電子写真要素に用いられる固体電解質層は表面抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上であることが望ましく、さらには $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 以上であることがより望ましい。

【0045】電荷キャリヤとACTIVE基は、本発明の具体的な態様において望まれる他の特性が得られるように選択することも可能である。例えば、電子写真要素の固体電解質層に用いられる電荷キャリヤを、トナー及びキャリヤ材料に関する摩擦帶電系列における位置及び極性の両方の点で特定の摩擦帶電特性が得られるように選択することができる。別の例として、電荷キャリヤとACTIVE基を、「ブルーミング」を排除又は減少するように選択することもできる。アンモニウム塩を電荷キャリヤとして用いることができる。しかしながら、これらの塩は「ブルーミング」を起こす、すなわち、固体電解質層の表面に移行するため表面又はより上層においてアンモニウム活性の度合いが高くなる。通常、アンモニウム塩はシルセスキオキサンを硬化するために用いられる。ブルーミングはその手順について認識されている欠点である。電子写真の場合、ブルーミングは、電子写真特性のばらつきの原因となり、イメージアーチファクト等の問題をもたらし得るため、望ましくない。非ブルーミング性、すなわち耐移行性の電荷キャリヤを選択することができる。シロキサン重縮合触媒であるACTIVE基を選択することにより、そうしなければアンモニウム塩により付与されたであろう「硬化」又は触媒機能を付与することができる。ACTIVE基は固体電解質層内で移動しないので、ブルーミングを起さない。

【0046】電荷キャリヤは無機又は有機アルカリ塩であって、一方又は両方のイオンが錯体内で移動できるも

のであることができる。このような塩の好適なものとして、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiO}_2$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiN}_3$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaBPh}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{KCIO}_4$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KBPh}_4$ 、 $\text{RbSCN}$ 、 $\text{RbClO}_4$ 、 $\text{RbCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{RbBF}_4$ 、 $\text{RbBPh}_4$ 、 $\text{CsSCN}$ 、 $\text{CsClO}_4$ 、 $\text{CsCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CsBF}_4$ 、 $\text{CsBPh}_4$ が挙げられるが、これらに限定はされない。本明細書中の「Ph」はフェニル基（置換又は無置換の）を表す。これらの塩は、本発明の実施に有用なシルセスキオキサンと共に使用した場合に高い耐ブルーミング性を示す。他の好適な塩として、第四級アンモニウム塩、水酸化アンモニウム及びハロゲン化アンモニウムが挙げられる。上記の塩は個別に使用することも組み合わせて使用することもできる。

【0047】シルセスキオキサン電解質塗布組成物又は得られる固体層における電荷キャリヤの好適な濃度は、シルセスキオキサンの乾燥質量に対して約0.1～10質量%の範囲である。現在好ましい電荷キャリヤは $\text{LiI}$ であり、現在好ましい濃度はシルセスキオキサンの乾燥質量に対して約0.5～2質量%の範囲である。本発明の一部の具体的な態様では、シルセスキオキサンポリマーは米国特許第5,731,117号の第12～14欄に記載されている構造式で表されるシリル単位をも有することができるが、但し、これらのシリル単位は、構造式I及びIVにおける「m」モル%に存在するシリル単位の中に含まれ且つ、構造式IIで表される。

【0048】上述したように、当該オーバーコートの別の必須成分は、酸掃去剤として機能するように存在する第三級アリールアミン（又はその混合物）である。この化合物は、オーバーコートのような層を調製するのに用いられる溶剤系配合物において可溶性であることはもちろん、オーバーコートにおいても可溶性である。それはまた、そのオーバーコート内での又はオーバーコート外への拡散性を制限するように設計される。拡散性はいくつかの方法で制限することができる。例えば、酸掃去剤分子に、当該分子をオーバーコートの固体シルセスキオキサンポリマーマトリックス内に保持させる一又は二以上の「嵩高い」基（すなわち、分子量が50以上である基）を付けるように設計することができる。

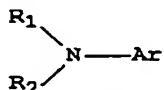
【0049】別法として、酸掃去剤に、シルセスキオキサンポリマーマトリックスに共有結合するように反応することができる官能基を付けることができる。このような官能基として、後述の代表的分子の教示により当業者であれば自明であろう酸掃去剤分子の適当な場所に配置したヒドロキシ基、オキシカルボニルアルキル基（例、アセトキシ及びプロピオノキシ）、イソシアナト基、エ

ポキシ基、アミノ基（第一又は第二）並びに珪素エステル基が挙げられるが、これらに限定はされない。当業者であれば容易に想到し得るであろうが、これらの反応性官能基を使用して、シルセスキオキサンポリマーマトリックスの適当な任意の部分に対して酸掃去剤を反応させることができる。

【0050】拡散性を制限するためのその他の手段については、当業者であれば容易に想到し得る。本発明において酸掃去剤として用いられる化合物は「塩基性」でもあり、したがって一般に水中での $pKa$ が4以上である。この $pKa$ が約4～約10の範囲にあることが好ましく、さらに約4～約8の範囲にあることがより好ましい。酸掃去剤（又はその混合物）は、オーバーコートにおいて、0.2質量%以上の量、好ましくは約0.5～約5.0質量%の範囲の量、さらに好ましくは約1～約3.0質量%の範囲の量で存在する。これらの質量%はオーバーコート全体の乾燥質量を基準とするものである。代表的な酸掃去剤は、構造式Vで記載することができる第三級アリールアミンである。

#### 【0051】

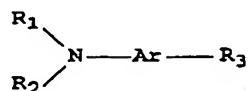
#### 【化19】



【0052】上式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は各々独立に炭素原子数1～12の置換又は無置換炭化水素基（アリール基を除く）を表し、そして $\text{Ar}$ は置換又は無置換炭素環式芳香族基を表す。以下に詳述するように、 $\text{Ar}$ は置換されていることが好ましい。さらにまた、酸掃去剤は構造式VIによって表すことができる。

#### 【0053】

#### 【化20】



【0054】上式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{Ar}$ は上記の定義と同じであり、そして $\text{R}_3$ は水素、ハロ又は置換もしくは無置換有機基を表す。より具体的には、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は各々独立に、炭素原子数1～12の置換もしくは無置換アルキル基（例、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、ヘキシル、ベンジル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-アミノエチル及び2-メルカプトエチル）、一又は二以上の環を有する環系に5もしくは6個の炭素原子を有する置換もしくは無置換シクロアルキル基（例、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-ヒドロキシシクロヘキシル及び4-アミノシクロヘキシル）、炭素原子数2～10の置換もしくは無置換アルケニル基（例、エチニル、1,2-ブロペニル、グラニルアミン、塩化グラニル及び臭化グラニル）又は炭素原子数2～10の置換もしくは無置換アル

21

キニル基（例、エチニル、1, 2-プロピニル、5-ヘキシンニトリル及び3-ヘキシン-1-オール）を表す。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はまた、上記定義のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びシクロアルキル基の組合せを含む炭化水素基であってもよい。

【0055】さらに、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が全体として、構造式V又はVIに含まれる窒素原子と共に3員～10員環を完成するに必要な炭素、酸素、窒素及び硫黄の原子群を表すこともできる。当該環は飽和環であっても不飽和環であってもよい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、各々独立にそれぞれ炭素原子数1～4の置換又は無置換アルキル基であることが好ましく、さらにはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の各々が炭素原子数1～3の置換又は無置換アルキル基であることがより好ましい。最も好ましいアルキル基は、置換又は無置換メチル基、置換又は無置換エチル基及び置換又は無置換n-プロピル基である。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の少なくとも一方が、上記のようなヒドロキシ、アルキルカルボキシ、イソシアナト、エポキシ、アミノ又は珪素エステルの官能基の少なくとも一つ（より好ましくはヒドロキシ基）で置換されていることも好ましい。

【0056】上記構造式Vにおいて、Arは、本明細書で定義した置換基の一つ又は二つ以上を有することができる炭素環式アリール基である。以下詳述するように、Arは置換基を一つのみ有することが好ましい。一般に、Arは、一又は二以上の置換基を有することができるフェニル、ナフチル又はアントリルである。Arはまた先に定義した可溶化基を一つ又は二つ以上含むことができるが、このような官能基はArに対して非芳香族炭化水素基（例、先にR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>について定義した炭素原子数1～4のアルキル基）又は第二もしくは第三アミン（例、各アルキル部分が1～4個の炭素原子を有するモノー又はジーアルキルアミノ基）を介して結合されなければならない。Arに結合されるこのような官能基がいずれもヒドロキシ基であることが好ましい。より好ましいAr基は置換又は無置換フェニル基である。

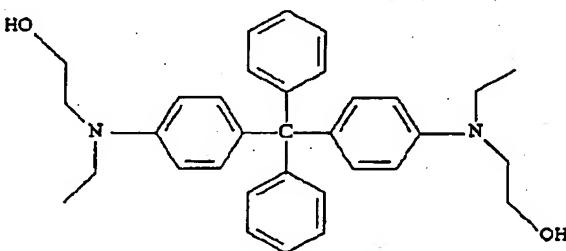
【0057】構造式VIのR<sub>3</sub>基は水素、ハロ（例、クロロ、ブロモもしくはフルオロ）又は分子量50以上の置換もしくは無置換有機基であることができ、そして一又は二以上の炭素環式アリール基、シクロアルキル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族もしくは非芳香族複素環式基又はこれらの任意の組合せ（例、アルキルジアリール基、ジアルキルアリール基もしくはトリアルキル基で置換された炭素原子）を含むことができる。特に有用なR<sub>3</sub>基には、トリアリールメチル基（例、トリフェニルメチル、トリトリルメチル及びトリルジフェニルメチル）が含まれる。R<sub>3</sub>基は、上記のようなヒドロキシ、アルキルカルボキシル、イソシアナト、エポキシ、アミノ又は珪素エステルの官能基の一つ又は二つ以上を含むことができ、そして好ましくはこのような基がR<sub>3</sub>に対して（例えば、R<sub>3</sub>がトリアリー

22

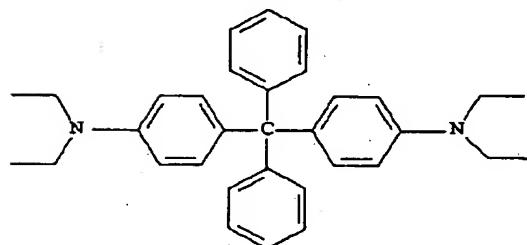
ルメチル基である場合）、モノーもしくはジーアルキルアミノ基（先にArについて定義したもの）を介して又は炭素原子数1～12の炭化水素結合を介して結合される。これに関して最も好ましい官能基はヒドロキシである。当業者であれば、所望の目的を達成するために有用なR<sub>3</sub>基を多種多様に設計することができる。以下、代表的な数種類の酸掃去剤の構造式を示す。本発明を実施する場合には酸掃去剤Iが最も好適である。

【0058】

【化21】



酸掃去剤 I

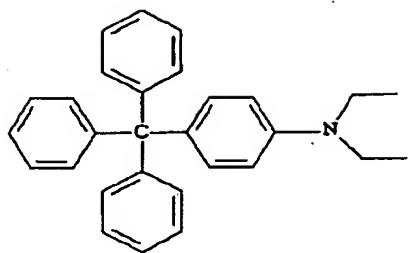


酸掃去剤 II

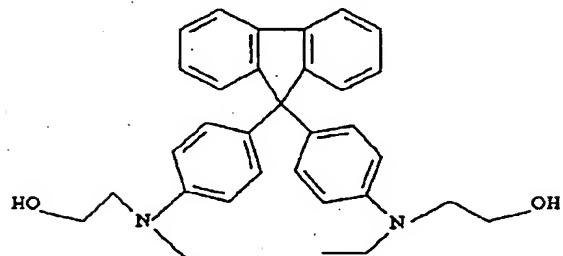
【0059】

【化22】

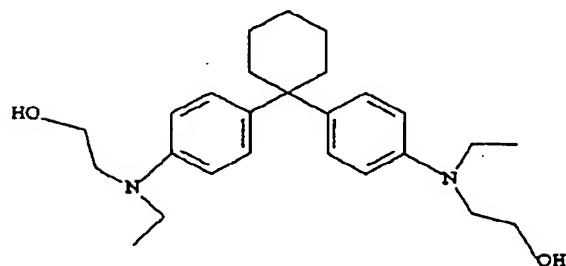
【0060】  
【化23】



酸掃去剤 III

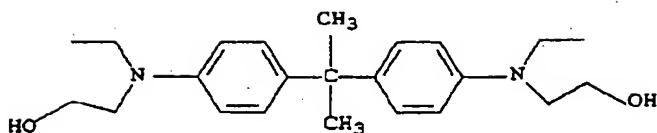


酸掃去剤 IV



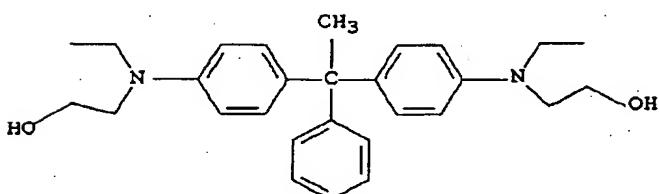
酸掃去剤 V

25

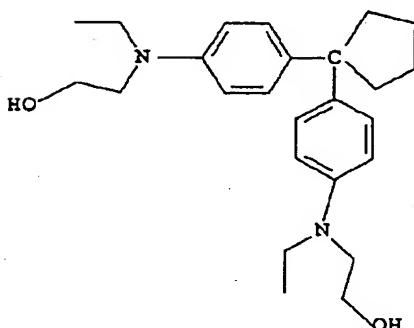


26

酸掃去剤 VI



酸掃去剤 VII



酸掃去剤 VIII

【0061】本発明に用いられる固体電解質層は、多種多様な添加物、例えば金属酸化物粒子や有機ポリマービーズをはじめとする充填剤を含むことができる。得られる固体電解質層の特性には充填剤を添加することにより変更できるものがある。例えば、金属酸化物粒子の添加により耐磨耗性を高めることができ、またフルオロカーボン系ポリマービーズの添加により表面の摩擦を減少させることができる。充填剤の添加濃度は、固体電解質層の物理特性に有害な変化を引き起こさないよう十分に低いものとする。充填剤の中にはシルセスキオキサンの全般的なマトリックスに共有結合して取り込まれ得るものもある。このような充填剤材料の一例にコロイド状親水性シリカ（例、DuPont社より入手できる塩基性 LUDOXシリカ）がある。固体電解質層はまた、表面滑性を付与し表面を保護するフッ素系界面活性剤のような界面活性剤

を一種又は二種以上含むこともできる。

【0062】本発明の具体的な態様には、固体電解質層が本明細書中で「二次活性剤」と称するものを含むことができるものがある。二次活性剤とは、先にシルセスキオキサンポリマーについて定義したようなACTIVE基を一つ又は二つ以上含む非シルセスキオキサン系化合物をいう。具体的な固体電解質層においては、二次活性剤のACTIVE基はシルセスキオキサンポリマーのそれと同一であっても異なってもよい。固体電解質層には一種類の二次活性剤が存在してもよいし、異なる複数の二次活性剤が存在してもよい。二次活性剤は電荷輸送に関与してもしなくてもよい。二次活性剤が関与する場合、追加される電荷輸送性により増大する導電率は約5～10%未満である。二次活性剤は可塑化又は減摩化機能のような追加的な機能を付与することができる。

【0063】さらに、固体電解質層はアルコール可溶性界面活性剤を含むことができる。適當な種類の界面活性剤として Dow Corning社及び OSi Specialties社（従前の Union Carbide社）より入手できるシロキサンーアルキレンオキシド系コポリマーが挙げられる。これらの材料は可塑剤及び減摩剤として作用し、また二次活性剤ともなる。さらに有用なものとして、カチオン性基としてヨウ化テトラアルキルアンモニウムを含有する FC135フルオロ界面活性剤（3M社より入手可）のようなカチオン性界面活性剤がある。この材料は、ヨウ化物イオンを移動種とする電荷キャリヤになることもでき、しかもテトラアルキルアンモニウム系ACTIVE基を含む。また、商品名TRITON、AEROSOL 及びALIPALで市販されているもののようなアニオン性界面活性剤も有用である。これらの界面活性剤は電荷キャリヤとして作用し得るナトリウム塩基を含有するので、そのナトリウム塩基が固体電解質において電離することにより移動種として低い格子エネルギーを提供することができる。さらに、エチレンオキシド系ACTIVE基とヨウ化物塩を含有するDuPont社製のZONY L FSN 界面活性剤も有用である。本発明の別の具体的な態様として、界面活性剤が米国特許第5, 731, 117号に記載されているポリ（アルキレンオキシド）-コ-ポリ（ジメチルシロキサン）であるものがある。このような界面活性剤の具体例として OSi Specialties社から SILWET Surface Active Copolymersとして市販されているもの（例、SILWET L-7002 界面活性剤）がある。

【0064】本発明の具体的な態様には、固体電解質層が、シルセスキオキサンポリマーマトリックスに組み込まれる可塑剤を含み得るものがある。好適な可塑剤の種類の例には、上記の界面活性剤と構造は類似しているが、より嵩高く、シルセスキオキサンポリマーマトリックス中に留まる傾向が一段と高いアルキルトリス（ポリシロキサンポリエーテル系コポリマー）が含まれる。好適なアルキルトリス（ポリシロキサンポリエーテル系コポリマー）の例として、米国特許第4, 227, 287号に記載されているポリシロキサンポリエーテル系コポリマーが挙げられる。このような材料は OSi Specialties社から L-540の商品名で、また Dow Corning社から DC-190の商品名でそれぞれ市販されている。好適な濃度はシルセスキオキサンの乾燥質量に対して約0. 5～6質量部の範囲にある。別の有用な可塑剤又は減摩剤は、分子量が約5000未満の、好ましくは約300～約3000の範囲にあるトリメチルシロキシル基を末端とするポリ（ジメチルシロキサン）である。シルセスキオキサンポリマー内を自由に移動する他の可塑剤は好ましくないが、得られる要素の物理的及び電気的特性を許容できないほど損なうことのない少量の範囲であればこれを添加することは可能である。このような可塑剤には ELVAM IDE 9061及び ELVAMIDE 8064（DuPont社より入手可）のようなナイロン類が含まれる。

【0065】本発明に用いられる固体電解質層は米国特許第5, 731, 117号に記載されているシルセスキオキサンの調製法に類似した方法で調製される。一般に「ソルゲル法」と呼ばれているタイプの方法によりポリマーを中温で形成させることができる。この方法では、適當な珪素アルコキシド（又はその他所望のシリル単位を与える重合性化合物）を適當な溶媒中で加水分解して「ソル」を形成させる。その後、溶媒を除去することで濃縮と架橋ゲルの形成が起こる。各種溶剤を使用することができる。一般に、水、低級アルコール（例、メタノール、エタノール及びイソプロパノール）並びにその混合物（例、水性メタノール又はエタノール溶液）が好ましい。溶媒としては水性アルコール溶剤混合物が最も好ましい。シルセスキオキサンは、そのケイ酸形R Si(OH)<sub>3</sub>が溶液として何ヵ月も周囲条件下で安定でいられることから、酸性アルコールから都合よく塗布される。次いで、重縮合反応の前に、添加剤を含める場合にはそれと共に電荷キャリヤを適當な濃度で添加する。縮合の程度はポリマー試料が受ける硬化量に関連し、温度と時間が最も重要な二つの変数である。

【0066】本発明に用いられる固体電解質層を調製する場合、得られるシルセスキオキサンにおいて望まれる比率で-LINK-ACTIVE基及び-INACTIVE 基を含む反応性珪素前駆体化合物（シラン）として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) トリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、(ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル) トリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（メトキシエトキシエトキシ）シラン、3-(1-アミノプロポキシ)-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリス（2-エチルヘキソキシ）シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)-フェネチルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、(N, N-ジメチル-3-アミノプロピル) トリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-[ (3-トリメトキシシリル) プロピル] -エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、N-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド、N-トリメトキシシリルプロピルトリ-N-ブチルアンモ

ニウムプロミド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルジメチルクロロシラン、5,6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン及び(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシランが挙げられるが、これらに限定はされない。

【0067】先に定義したHYDROLYZABLE基を二つだけ有するシラン反応体として、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン及び1,7-ジクロロオクタメチルテトラシロキサンが挙げられるが、これらに限定はされない。この種のシラン反応体としてはジメチルジメトキシシランが最も好ましい。

【0068】本発明の要素において電荷生成層と固体電解質層との間にプライマー又は接着剤層を設けることは任意ではあるが好ましいことである。プライマー層は、上記二つの層の間に良好な機械的結合が得られるように選択されるが、電荷に関連する特性を妨害するものではあってはならない。プライマー層の乾燥厚さは一般に約0.1~約1.0μm、好ましくは0.5μm以下の範囲にある。重要なことは、プライマーも、そのプライマーを塗布するための溶剤も、光導電体層を損なわないことである。さらに、プライマー層の表面抵抗率は $10^{10}$ Ω/□以上であること、好ましくは $10^{14}$ Ω/□以上であることが必要である。

【0069】好適な塗布溶剤には水、低級アルコール(メタノール、エタノール及びイソプロパノール)及びその他の水混和性の極性有機溶剤(例、酢酸エチル、アセトン及び2-プロパノン)並びにこれらの混合物が含まれる。水性のアルコール性溶剤混合物が好ましく、そして水性のメタノール性混合物又はアルコール/酢酸エチル系混合物が最も好ましい。

【0070】好適なプライマーには、米国特許第5,731,117号に記載されているものをはじめとする当該技術分野で周知のポリマーの一種又は二種以上が含まれる。プライマー層に特に有用なポリマーは可溶性であるか又はこれらの溶剤においてエマルションを形成する付加ポリマーである。さらに、プライマーポリマー(又はその混合物)のガラス転移温度は25℃以上であること、好ましくは約30~約170℃の範囲にあることが必要である。ポリマーのガラス転移温度は公知の手順及び装置で測定できる常用のパラメーターである。「付加」ポリマーとは、一種又は二種以上のオレフィン系不飽和重合性モノマーを適当な何らかの重合法で重合させ

て調製したホモポリマー又はコポリマーを意味する。このため、「付加」ポリマーは、ポリマーが当該技術分野で「付加重合法」として知られている方法でしか調製されなければならないことを意味するわけではない。

【0071】好適なプライマーポリマーの具体例としてアクリル系ポリマー、ピロリドン系ポリマー及びステレン系ポリマーが挙げられるが、これらに限定はされない。アクリル系ポリマーが好適である。一般に、当該ポリマーは一種又は二種以上のオレフィン系不飽和重合性モノマーを適当な反応媒体中で常用の手順、条件及び触媒を用いて重合させることにより調製される。例えば、有用なモノマーの一部として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ステレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリル酸イソブチル、その他当業者であれば容易に想到し得るもの多数、が挙げられるが、これらに限定はされない。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸エチルが好ましい。

【0072】有用なプライマーポリマーは個々のモノマーから調製されるホモポリマーであることができる。しかしながら、プライマーポリマーは、上記所望の特性

(塗布溶剤からの塗工性、ガラス転移温度及び塗被層の導電率)を付与する比率において二種以上のモノマーから調製されたコポリマーであることが好ましい。例えば、アクリル酸メチルとメタクリル酸メチルとから調製されたコポリマーが望ましい。当業者であれば、日常実験を行うことにより、有用となる各種コポリマー及びモノマー比を求めることができよう。特に有用なプライマーポリマーの中には、各種モノマー質量比の各種ポリ(メチルアクリレート-コ-メチルメタクリレート-コ-メタクリル酸)がある。これら三種の重合性モノマーについて最も好適な質量比は70/25/5である。この特定のポリマーの合成法については上記米国特許第5,731,117号に記載されているが、その他のビニルポリマーについても同様に調製することはできる。特殊なプライマーポリマーの別の例としてポリ(ビニルピロリドン-メタクリル酸)(質量比95/5)が挙げられる。

【0073】さらに、好適なプライマー層は、上記の付加ポリマーの一種又は二種以上〔特に、上記のポリ(メチルアクリレート-コ-メチルメタクリレート-コ-メタクリル酸)〕を含む組成物から構成され、そして本明細書で定義したACTIVE基を含む「遊離した」化合物(非イオン性界面活性剤を含む)を実質的に含有しない。

「遊離した」とは、プライマー層は何らかの様式でプライマーポリマーに共有結合しているACTIVE基を含むことはできるが、プライマーポリマーとの混合物としてこのようなACTIVE基をイオン形、共有形を問わず含む他の化

合物は実質的にまったく含有しないことを意味する。「実質的にまったく」とは、プライマー層に含まれるACTIVE基を有する化合物の濃度が層の乾燥質量を基準として0.1質量%未満であることを意味する。ACTIVE基は、プライマーポリマーに結合されている場合には、乾燥ポリマー質量を基準として最大10質量%までの量で存在することができる。

【0074】具体的には、好適なプライマー層には、特定のTRITON非イオン性界面活性剤における場合のようなオキシアルキレン基（例、TRITON X-100非イオン性界面活性剤のエチレンオキシ基）又はアクリル酸基を含む界面活性剤のような化合物は一切含まれない。本発明のすべての電子写真要素は多重層を有する。というのは、各要素は、プライマー層及び固体電解質層オーバーコート層に加えて、少なくとも導電層と一つの光導電性（電荷生成性）層、すなわち電荷生成材料を含む層、を有するからである。本発明の電子写真要素は、一般に単層型要素又は単活性層型要素と呼ばれるものと、一般に多重活性型要素又は多重活性層型要素と呼ばれるものとの両方を含む各種のタイプのものであることができる。

【0075】単活性層型要素がそのように命名される理由は、化学線照射に応じて電荷を生成し且つ輸送するという両方の活性を示す、光導電体又は光導電体電荷生成層と呼ばれる層を一つしか含有しないからである。このような要素は、光導電体電荷生成層と電気的に接触している別の導電層を有する。本発明の単活性層型要素では、光導電体電荷生成層が、化学線に応じて電子／正孔対を生成する電荷生成材料と、当該電荷生成材料により生成した電子又は正孔を受容してそれを内部で輸送することにより初期の均一な静電ポテンシャルを放電させることができる電荷輸送材料とを含有する。電荷輸送剤及び電荷生成材料は光導電体電荷生成層において可能な限り均一に分散される。この層はまた、電気絶縁性の高分子フィルム形成性バインダーをも含有する。当該層は、化学線を受けた時を除き電気絶縁性である。

【0076】多重活性層型要素がそのように命名される理由は、二以上の活性層を含み、その少なくとも一つが化学線照射に応じて電荷、すなわち電子／正孔対を生成することができ、従って電荷生成層（CGL）と呼ばれ、そしてその少なくとも一つが当該電荷生成層により生成した電荷を受容し且つ輸送することができ、従って電荷輸送層（CTL）と呼ばれるからである。本発明では、多重活性層型要素は導電層、CGL、CTL及び固体電解質層を有する。CGL又はCTLのいずれかが導電層とその残りのCTL又はCGLとの両方と電気的に接触している。CGLは電荷生成材料及び高分子バインダーを含有する。CTLは電荷輸送剤と高分子バインダーを含有する。

【0077】単活性層型及び多重活性層型の電子写真要素並びにその一般的な調製法及び使用法については周知

であり、例えば、米国特許第4,701,396号、同第4,666,802号、同第4,578,334号、同第4,719,163号、同第4,175,960号、同第4,514,481号及び同第3,615,414号により詳細に記載されている。本発明の電子写真要素を製造する際、光導電体電荷生成層の成分（バインダー及び所望の添加物がある場合にはそれを含む）と一緒にして液体に溶解又は分散させて電子写真用塗布組成物を形成し、次いでこれを適当な下層、例えば支持体又は導電層の上に塗布する。その後、その混合物から液体を蒸発させて永久光導電体層又はCGLを形成する。

【0078】塗布組成物の調製に用いられる高分子バインダーは、電子写真層の調製に有用である多種多様なバインダーのいずれであってもよく、米国特許第5,731,117号には相当詳しく記載されている。当該高分子バインダーは誘電強度がかなり高いフィルム形成性ポリマーである。本発明の好ましい具体的な形態では、高分子バインダーも良好な電気絶縁性を示す。高分子バインダー溶液を形成するのに適した有機溶剤は、多種多様な有機溶剤の中から選ぶことができ、これもまた米国特許第5,731,117号に記載されている。

【0079】CGL又は光導電体層のための塗布組成物において、電荷生成材料の又は電荷生成材料と電荷輸送剤の両方の、バインダーに対する最適な比率は、使用する具体的な材料によって大幅に変動し得る。一般には、層内の電荷生成材料と電荷輸送材料を合わせた総濃度が当該層の乾燥質量を基準にして約20～約90質量%の範囲内にある場合に有用な結果が得られる。本発明の単活性層型電子写真要素の好適な具体的な形態では、その塗布組成物が約10～約70質量%の電荷生成材料及び約10～約90質量%の電荷輸送材料を含有する。

【0080】CGL又は光導電体層について有用な高分子バインダー、電荷輸送材料及び各種濃度は、CTLについても有用である。CTLは電荷生成層と同様の方法で溶剤塗布され得る。その塗布組成物は電荷生成層の場合と同一の溶剤を使用することができる。電荷輸送層についても、適当な塗布組成物を調製しその後塗布する同様の方法を採用することができる。本発明の要素においては任意の電荷生成材料及び電荷輸送材料を使用することができる。このような材料として無機材料及び有機材料（モノマー性、半無機性及びポリマー性のものを含む）、例えば、特に酸化亜鉛、酸化鉛、セレン、フタロシアニン、ペリレン、アリールアミン、ポリアリールアルカン及びポリカルバゾールの各材料が挙げられる。

【0081】本発明の電子写真要素には様々な導電層又は支持体を使用することができ、例えば、紙（相対湿度が20%より高い場合）、アルミニウム—紙ラミネート、金属箔（例、アルミ箔及び亜鉛箔）、金属板（例、アルミニウム、銅、亜鉛、黄銅及び亜鉛めっき鋼板）、蒸着金属層（例、銀、クロム、バナジウム、金、ニッケ

ル及びアルミニウム)並びに半導体層(例、ヨウ化第一銅及びインジウム錫酸化物)を使用することができる。金属層又は半導体層は紙又は、ポリ(エチレンテレフタレート)、酢酸セルロース、ポリスチレン、等のような常用の写真フィルムベースの上に塗布することができる。クロム、ニッケル、等のような導電性材料は、得られる電子写真要素がどちら側からでも露光できるように十分に薄い層として透明フィルム支持体の上に真空蒸着することができる。

**【0082】**本発明の電子写真要素は、一般に電子写真要素において有用であることが知られている各種追加的な層、例えば、下塗層、バリヤ層(例、電荷遮断層)及びスクリーニング層を含むことができる。本発明の電子写真用電荷生成要素は、その表面に帶電画像パターンを生成させる適当な画像形成源を使用して画像化することができる。次いで、適当に帶電したトナー現像剤を適用することにより、当該要素の上に現像又は付着されたトーン化像が得られる。当該要素の画像化及び現像のための方法及び材料については、当該技術分野に関連する多数の文献から当業者にとっては自明である。

### 【0083】

**【実施例】**本発明の要素において有用なシルセスキオキサンポリマー、酸掃去剤、オーバーコート配合物及びビニルプライマーポリマーの調製方法を説明するために下記の合成方法を提供する。

酸掃去剤Iの合成：2-(N-エチルアニリノ)エタノール(600g)と無水酢酸(644mL)の混合物を約90℃まで加熱したところ、その時点で発熱反応が起り、温度が約140℃まで上昇した。周囲温度になるまで冷却した後、反応混合物を50℃の水で希釈し、5時間攪拌し、冷却し、そしてジクロロメタン(DCM)で抽出した。DCM画分にさらに水を混合し、そして希重炭酸ナトリウム溶液で中和した。次いで、DCM画分を水でさらに3回洗浄し、そして減圧濃縮すると、756gの2-(N-エチルアニリノ)エチルアセテートの粗生成物が得られ、これを精製することなく使用した。2-(N-エチルアニリノ)エチルアセテートの粗生成物(346g)と、酢酸(79mL)と、トルエン(119mL)と、ジクロロジフェニルメタン(100g)とを一緒に密閉フラスコ内で7日間静置しておいた。その反応混合物を減圧濃縮し、3~4倍の容量のエタノールに溶かし、過剰量の水酸化ナトリウムで処理し、1時間還流し、濃塩酸を添加してpH4~5に酸性化し、そしてDCMで抽出した。DCM抽出物を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、濃縮し、そしてシリカゲルの短カラムをDCMを溶離液として通過させた。トルエン及びアセトンからの再結晶化により36g(34%)のビス[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ]ジフェニルメタン(I)が白色結晶性固体として得られた。

**【0084】**酸掃去剤IIの合成：N,N-ジエチルアニリン(29.8g)とジクロロジフェニルメタン(11.2g)をアセトニトリル(100mL)の中に含む混合物を45℃で3日間加熱し、減圧濃縮し、そしてトルエンと水の間で分配させた。トルエン層を減圧濃縮してメタノールから再結晶化させたところ、ビス[N,N-ジエチルアニリノ]ジフェニルメタンが得られた。

**【0085】**酸掃去剤IVの合成：2-(N-エチルアニリノ)エタノール(198g)と、9-フルオレノン(218g)と、1-プロパノール(150mL)との混合物を温めてフルオレノンを溶解させ、濃塩酸(90mL)で処理し、そして加熱還流させた。2週間還流後、冷ました反応混合物を各1リットルのDCM及び水と混合し、次いでさらに濃HCl(40mL)で処理してpHを1以下にまで低下させた。DCM層には過剰量の9-フルオレノンが含まれ、これを回収することができた。酸性水層にさらに1リットルのDCMを混合し、次いで50%水酸化ナトリウム水溶液(100mL)で処理してpHを1.4以上にまで高めた。DCM層を分離し、そして結晶化性油状物になるまで減圧濃縮した。その粗生成物をメタノールから再結晶化して239g(81%)の9,9-ビス[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ]フルオレン(IV)を白色結晶性固体として得た。

**【0086】**酸掃去剤Vの合成：上記酸掃去剤IVの合成方法を採用して、2-(N-エチルアニリノ)エタノール(112g)と、シクロヘキサン(72.6g)と、エタノール(100mL)と、濃HCl(32mL)とから73.1g(52%)の1,1-ビス[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ]シクロヘキサン(V)を白色結晶性固体として合成した。

**【0087】**シルセスキオキサンポリマーA配合物(2質量%酸掃去剤I)の調製

試薬は、Gelest(Tullytown, PA)から購入したDMS-E12エポキシプロポキシプロピル末端化ポリジメチルシロキサン(分子量900~1100)を除き、すべてAldrich Chemical社から購入した。酸掃去剤ビス[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ]ジフェニルメタン(酸掃去剤I)は上記のように調製した。以下のように、2リットルの丸底フラスコにおいて1リットルのグルーグル配合物を調製した。DMS-E12(2.0g)と、メチルトリメトキシシラン(275.4g, 2.02モル)と、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(30.6g, 0.130モル)と、ジメトキシジメチルシラン(20g, 0.166モル)との混合物を調製し、これを攪拌しながら冰酢酸(54.0g, 0.9モル)を滴下して、その反応混合物を一晩攪拌し続けた。次いで、酸性化されたシランを水(156g, 8.67モル)の滴下により加水分解し、そして反応混合物を一晩攪拌し続けた。その後、反応混合物をエタノール(5

23 g) の滴下により固形分が約20質量%になるまで希釈した。その透明溶液を1週間攪拌し、そしてジメチルジメトキシシラン(20 g、0.166モル)を添加してさらに2週間攪拌した。酸掃去剤(4.0 g、8.1ミリモル)とヨウ化リチウム(1.5 g、11.2ミリモル)を添加し、そしてその溶液を0.4 μmのガラスフィルターで濾過して4℃で保存した。

#### 【0088】アクリル系プライマーポリマーラテックスの調製

好適なアクリル系プライマーポリマーラテックスの調製を以下のように行った。機械式スターーと、凝縮器と、窒素導入口とを取り付けた2リットルの三口丸底フラスコに、400 mLの脱イオン水と、20 mLの10% (質量/体積) ドデシル硫酸ナトリウム溶液と、1 g の過硫酸ナトリウムと、0.5 g の重亜硫酸ナトリウムとを添加すると共に、反応フラスコを72℃の水浴中で攪拌した。その攪拌中のフラスコに、70 g のアクリル酸メチルと、25 g のメタクリル酸メチルと、5 g のメタクリル酸とを含有する添加漏斗を設置し、これらのモノマーを2時間かけて添加した。モノマーの添加前に、水相と有機相を窒素でページした。反応混合物は最初は薄い青色を呈したが、その後は半透明の青白い色になった。反応混合物を一晩攪拌した後、添加漏斗を取り外して未反応モノマーを積極的な窒素流の下で50分間排気し、そして反応フラスコを水浴から取り出して水道水を用いて冷却した。ポリマーラテックスを3日間水に対して透析することにより精製した。ラテックス試料の少量部分を分析用に単離し、凍結乾燥して白色固体を得た。得られたポリマーのTgは35℃(中間点)であった。質量比6.9/2.5/6のアクリル酸メチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸の元素分析値(理論値)は、C 56.63 (56.84)、H 7.32 (7.28)であった。

#### 【0089】例1

プライマー層溶液〔上記、メタノール/水(質量比1:1)中4%固形分〕をフォトレセプター(光導電体層)の表面に、ウェブ速度約6 m/分、乾燥機温度27℃の条件で塗布することによって電子写真要素を製造した。得られた本層の乾燥厚さは約0.25 μmであった。次に、このプライマー層の上に、上記のシルセスキオキサンポリマーAと酸掃去剤Iを含有するオーバーコート配合物を、独立した経路において、ウェブ速度3 m/分

で、第一乾燥機から第五乾燥機にかけてそれぞれ10.4.5℃、104.5℃、82℃、71℃及び27℃とする乾燥プロファイルによって塗布した。得られたウェブをその後切断してシートにし、そして82℃、24時間の条件で硬化させた。得られた固体電解質層の硬化は、コーティングからカミソリで削り取った試料について59.5607 MHzで動作するChemagnetics CMX-300 Solid State NMR分光器を用いて得られたソリッドステート<sup>29</sup>S i NMRスペクトルによって測定した。

#### 【0090】例2

本発明の別の要素を、シルセスキオキサンオーバーコート配合物の調製時にエタノール溶液に10質量%の酸掃去剤I(20.0 g、40.6ミリモル)を添加したことを除き、例1と同様に製造した。

#### 例3

シルセスキオキサンオーバーコート配合物を、その調製時にエタノール溶液に10質量%の酸掃去剤IV(20.0 g、40.4ミリモル)を添加したことを除き、例1と同様に調製した。このオーバーコート配合物を使用して例1に記載の方法と同様に要素を製造した。

#### 【0091】例4

シルセスキオキサンオーバーコート配合物及び要素を、シルセスキオキサンオーバーコート配合物の調製時にエタノール溶液に10質量%の酸掃去剤V(20.0 g、48.7ミリモル)を添加したことを除き、例1と同様に調製した。このオーバーコート配合物を使用して例1に記載の方法と同様に要素を製造した。

#### 例5

下記表1に示すように、本発明の要素及び比較用要素の耐コロナ性を、初期幅3 mmの画像の10分後の画像幅を比較することによって観測した。「画像幅」は画像の横方向への拡大を示すものである。画像幅は、高湿度(約75%RH)の条件下でフィルムを負コロナに2分間晒した後に測定した。シルセスキオキサンオーバーコートに含まれる酸掃去剤(A S)の濃度が高いほど、画像の横方向への拡大幅が減少することが観測された。本発明の要素におけるオーバーコート層の厚さは2 μmとした。酸掃去剤Iを含まない試料は、シルセスキオキサンオーバーコートを有しなかった負帯電性フォトレセプターである。

#### 【0092】

#### 【表1】

表1

時 間 (分)	画 像 幅 (mm)					
	2%AS I.	2%AS I.	10%AS I.	10%AS I.	0%AS I.	0%AS I.
高 RH	高 RH	2 分	高 RH	高 RH	2 分	高 RH
	分	コロナ		分	コロナ	
10	3.04	4.04	3.01	3.23	3.08	4.56

## 【0093】例6

シリセスキオキサン塩オーバーコートを有しなかった負帯電性フォトレセプターの表面に酸掃去剤Iの結晶性固体を擦りつけた。下記表2は、当該フォトレセプターの表面での画像幅を示すものである。画像幅は、周囲相対湿度において無視でき、またコロナ暴露により影響されなかった。しかしながら、酸掃去剤が表面に存在しても高湿度条件では画像幅が増大し、さらに負コロナへの2

分間の暴露により画像幅は増大した。したがって、単にフォトレセプター表面に載せただけではコロナ暴露による画像拡大は抑えられないことから、表1に示したように、酸掃去剤Iをシリセスキオキサンオーバーコートの内部に取り込むことによって要素の耐コロナ性が改良されるという点で意外である。

## 【0094】

## 【表2】

表2

酸掃去剤Iを擦り付けたPC					
時間 (分)	画 像 幅 (mm)				
	41% RH	38% RH. 2 分	78% RH	73% RH. 2 分	
	コロナ		コロナ		
10	3.16	3.22	4.47	8.03	

## 【0095】例7

酸掃去剤IV及びV(AS)を含有するオーバーコートを有する要素についての画像幅測定値を表3に示す。酸掃去剤IVは酸掃去剤Iと類似の挙動を示した。しかしながら、酸掃去剤Vは他の二種類の酸掃去剤と同様には

性能を発揮しなかった。各要素におけるシリセスキオキサンオーバーコートの厚さは1 μmとした。

## 【0096】

## 【表3】

表3

時 間 (分)	画 像 幅 (mm)					
	AS I.	AS I.	AS IV.	AS IV. 高	AS V. 高	AS V. 高
高 RH	高 RH	2 分	高 RH	RH. 2 分	RH	RH. 2 分
	分	コロナ		分	コロナ	
10	3.76	5.45	3.84	5.51	4.93	7.15

39

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム トッド グルエンバウム  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14626,  
ロチェスター, トゥリー レーン 1

40

(72)発明者 デビット スティーブン ワイス  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14622,  
ロチェスター, イーストウッド トレイル  
67

